α

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) No de publication :

2 844 509

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) Nº d'enregistrement national :

02 11350

(51) Int Cl⁷: C 02 F 1/42, B 01 J 41/04 // (C 02 F 1/42, 101:10)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

Date de dépôt : 12.09.02.

Priorité:

(71) Demandeur(s): COMPAGNIE GERVAIS DANONE Société anonyme — FR.

Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.03.04 Bulletin 04/12.

Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés:

Inventeur(s): JAUFFRET HENRI et OUERDIANE IMEN.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s): REGIMBEAU.

(54) PROCEDE D'APPAUVRISSEMENT EN BORE D'UNE EAU MINERALE NATURELLE.

(57) La présente invention concerne un procédé de traite-ment d'une eau minérale naturelle ayant une teneur en bore supérieure à 1 mg/l caractérisé en qu'un cycle de traitement comprend les étapes de:

a) mise en contact de ladite eau minérale avec une rési-

ne échangeuse d'ions complexant spécifiquement le bore b) récupération à la fin du cycle de traitement d'une eau minérale traitée ayant une teneur en bore inférieure ou égale à 1 mg/l et dont la variation de la teneur en ions par rapport à l'eau minérale non traitée est compris dans la gamme [-10%, +10%] et en ce que les pertes en eau minérales trai-tées sont inférieures à 10 % du volume d'eau minérale total traité lors d'un cycle de traitement.



La présente demande concerne un procédé de traitement des eaux minérales naturelles ayant une teneur en bore supérieure à 1 mg/l.

Elle concerne en particulier un procédé utilisant une résine échangeuse d'ions complexant spécifiquement le bore.

Le bore est un élément naturel présent dans le sol à une concentration de 10 mg/l environ. Il est utilisé dans différents domaines d'activités :

- Industries chimiques : fabrication de verres spéciaux et de lessives,
- Industries nucléaires : vitrification des déchets radioactifs,
- Agriculture : le bore est un auxiliaire de croissance

Les déchets engendrés par ces activités anthropologiques sont riches en bore 15 et doivent être traités avant rejet. Différents procédés permettent de réduire la teneur en bore dans ces rejets :

- adsorption du bore sur un support tel que l'alumine activée, le charbon actif ou la cellulose
- précipitation du bore par des oxydes de calcium ou de magnésium ou coagulation du bore par des hydroxydes métalliques
- élimination du bore par des techniques de séparations membranaires telles que l'électrodialyse, la nanofiltration ou l'osmose inverse
 - complexation du bore par une résine échangeuse d'ions

Le bore est également naturellement présent dans l'eau à des teneurs variables. Des études hydrogéologiques ont montré que dans certaines eaux minérales gazeuses dont les sources sont profondes et situées en région volcanique, la teneur en bore atteint plusieurs mg/l. En moyenne, l'eau de mer contient 5 mg/l de bore.

20

Or, depuis 1998, la directive européenne 98/83/CE réglementant la teneur de certains éléments chimiques dans les eaux destinées à la consommation humaine, limite la concentration en bore à 1 mg/l.

L'AFSSA a émis un avis favorable pour que cette valeur seuil de 1 mg/l soit également appliquée aux eaux minérales naturelles.

En France il existe plusieurs eaux minérales naturelles dont la teneur en bore dépasse 1 mg/l. En général leur teneur en bore se situe entre 1 et 5 mg/l, plus fréquemment entre 1 et 3 mg/l.

Les procédés de traitement du bore existants sur le marché ne peuvent pas 10 être appliqués aux eaux minérales naturelles car ils modifient leur principale caractéristique : leur composition minérale.

Dans l'article de Simonnot et al (Watt. Res. Vol.34. No.1, p. 109-116, 2000) la spécificité de l'extraction du bore par la résine Amberlite IRA 743 développée par Rohm & Haas sur une eau du robinet dans laquelle de l'acide borique a été ajouté et sur une eau minérale gazeuse a été testée. Les auteurs concluent que les désavantages dus aux échanges d'anions sont négligeables pour les eaux minérales, surtout si la teneur en bicarbonate est suffisamment haute.

- 20 En ce qui concerne les eaux potables, ayant une faible force ionique, il est indiqué que les échanges d'anions sont plus problématiques, surtout en ce qui concerne l'augmentation du pH. Les auteurs préconisent donc dans ce cas de rincer la résine avec du bicarbonate de sodium.
- Or les inventeurs se sont aperçus de façon surprenante que l'utilisation d'une telle résine sur des eaux minérales posait, contrairement à ce qui est soutenu dans cet article, le problème de modifier la composition de l'eau minérale, au moins pendant le premier quart d'un cycle de traitement, ce qui provoquait la perte de 25% en volume d'eau minérale traitée car présentant

une variation en ions trop importante. Ces pertes en eau sont économiquement inacceptables.

De plus, l'utilisation de bicarbonate de sodium ne permet pas de résoudre ce problème.

- En revanche, un traitement spécial de la résine de façon à équilibrer à la fois les sites amines quaternaires et tertiaires avant son utilisation au début d'un cycle de traitement, permet d'éviter cet inconvénient et de pouvoir utiliser plus de 90% de l'eau ainsi traitée qui garde, en dehors de la teneur en bore, une composition ionique quasi identique à l'eau non traitée.
- 10 Le procédé ainsi découvert permet de réduire la teneur en bore dans les eaux minérales naturelles, tout en préservant leurs caractéristiques : composition minérale, flore autochtone microbienne et originale et profil organoleptique pour 90% de l'eau traitée.
- La présente invention concerne donc un procédé de traitement d'une eau minérale naturelle ayant une teneur en bore supérieure à 1 mg/l caractérisé en ce qu'un cycle de traitement comprend les étapes de:
 - a) mise en contact de ladite eau minérale avec une résine échangeuse d'ions complexant spécifiquement le bore
- b) récupération à la fin du cycle de traitement d'une eau minérale traitée ayant une teneur en bore inférieure ou égale à 1 mg/l et dont la variation de la teneur en ions par rapport à l'eau minérale non traitée est comprise dans la gamme [-10%, +10%],

et en ce que les pertes en eau minérale traitée sont inférieures à 10 % du volume d'eau minérale total traité lors d'un cycle de traitement.

Par le terme « eau minérale naturelle » on entend au sens de la présente invention toute eau qui se distingue nettement des autres eaux destinées à la consommation humaine :

- par sa nature, caractérisée par sa teneur en minéraux (constante), oligoéléments ou autres constituants,
- par sa pureté originelle.

L'une et l'autre caractéristique ont été conservées intactes en raison de l'origine souterraine de cette eau qui a été tenue à l'abri de tout risque de pollution. Elle témoigne, dans le cadre des fluctuations naturelles connues, d'une stabilité de ses caractéristiques essentielles. Elle est mise en vente après avoir été agréée par le Ministère de la santé.

En particulier, cette eau minérale naturelle est définie par le décret n° 89 - 369 du 06/06/1989 qui est la transcription française de la Directive Européenne 80/777/CEE modifiée en dernier lieu par la Directive 96/70/CE. Par le terme « perte en eau minérale traitée » on entend au sens de la présente invention le volume d'eau minérale issue de l'installation de traitement et ayant une variation de la teneur en ions par rapport à l'eau minérale non traitée se situant en dehors de la gamme [-10%, +10%].

Par le terme « cycle de traitement », on entend au sens de la présente invention le temps de traitement au cours duquel une même résine peut être utilisée sans traitement de régénération, c'est à dire le temps entre le début de l'utilisation de la résine et le moment où le bore commence à être relargué dans l'eau minérale traitée à une teneur supérieure à 1mg/l.

Avantageusement, les pertes en eau minérales traitées sont inférieures à 5 % du volume d'eau minérale total traité lors d'un cycle de traitement. De façon encore plus avantageuse, elles sont égales à 3,5% du volume d'eau minérale total traité lors d'un cycle de traitement.

Avantageusement, la teneur en bore de l'eau minérale traitée est de 0,6 mg/l ou inférieure.

20

De façon avantageuse, la teneur en bore de l'eau minérale non traitée est comprise entre 1 et 5 mg/l, de façon encore plus avantageuse entre 1 et 3 mg/l.

- Avantageusement, les sites échangeurs d'ions de la résine sont équilibrés avant son utilisation dans un cycle de traitement de façon à ce que les pertes en eau minérale traitée soient inférieures à 10 % du volume total d'eau minérale traité lors d'un cycle de traitement.
- Par le terme de « équilibré », on entend au sens de la présente invention que les sites de la résine échangeuse d'ions sont à l'équilibre ionique apparent vis-à-vis de l'eau minérale, i.e. qu'il n'y a plus d'échange d'ions entre l'eau minérale et la résine.
- De façon avantageuse, les sites équilibrés sont les sites amines tertiaires et quaternaires.
 - De façon encore plus avantageuse, la résine est l'Amberlite IRA 743 commercialisée par Rohm & Haas.
- L'Amberlite IRA 743 est une résine macroporeuse, composée d'une matrice polystyrénique, qui se présente sous la forme de billes d'un diamètre de 0,7 mm environ.
 - La complexation du bore se fait grâce à des groupements actifs : les N-méthylsglucamines. Ces N-méthylsglucamines comportent des fonctions diols qui complexent le bore. Il faut 2 molécules de N-méthylglucamine pour complexer une molécule de bore.
 - Il est important de noter que 30 % des groupements actifs comportent des sites amines quaternaires qui sont des échangeurs anioniques forts. Les 70 % restant comportent des amines tertiaires, considérées comme des échangeurs anioniques faibles.

Dans un mode de réalisation particulier, la résine échangeuse d'ions est régénérée à la fin d'un cycle de traitement.

Elle peut ainsi être réutilisée dans un autre cycle de traitement.

5 Dans un autre mode de réalisation avantageux le procédé de régénération est identique au procédé permettant d'équilibrer les sites de la résine.

Avantageusement les sites amines quaternaires et tertiaires de la résine Amberlite IRA 743 sont équilibrés à l'aide du procédé suivant, ledit procédé pouvant également être utilisé pour régénérer la résine :

- (a1) mise en contact de la résine avec une quantité suffisante d'H₂SO₄ pour éliminer le bore fixé sur la résine et pour équilibrer les sites amines quaternaires,
- (b1) rinçage avec de l'eau potable pour supprimer l'excès d'acide,
- (c1) mise en contact de la résine avec de la soude ou de la potasse, avantageusement de la soude, à une concentration minimale de 0,8 eq/l de résine et à un pH inférieur à 12,5 pour neutraliser les sites amines tertiaires,
- (d1) rinçage avec de l'eau potable pour supprimer l'excès de soude ou de potasse.

Par le terme de « eau potable », on entend au sens de la présente invention l'eau de ville.

De façon avantageuse au moins une des étapes (a1), (b1), (c1) et (d1) est réalisée par passage de la solution aqueuse à contre courant. De façon encore plus avantageuse, toutes les étapes sont réalisées à contre-courant. De façon avantageuse, l'étape (c1) est réalisée par passage de la solution aqueuse en boucle fermée.

10

15

De façon avantageuse l'étape (a1) consiste en l'utilisation de 1,5 à 3 fois le volume du lit de résine de la colonne (BV), avantageusement 2BV, de H₂SO₄ de concentration comprise entre 0,8 N à 1,5 N, avantageusement 1N, avec un débit de 0,5 à 2 BV/h, avantageusement de 1BV/h.

De façon avantageuse l'étape (b1) et/ou (d1) consiste en l'utilisation de 3 à 5 BV, avantageusement 3BV, d'eau potable avec un débit de 0,5 à 2 BV/h, avantageusement de 1BV/h.

De façon avantageuse, l'étape (c1) consiste en l'utilisation de 30 à 50 BV de NaOH à 0,03 N à un débit de 5BV/h.

10

15

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé de traitement est réalisé avec une résine Amberlite IRA 743, la teneur en bore de l'eau minérale non traitée est de 5mg/l, le temps de contact eau minérale/résine est de 12 minutes et un cycle de traitement permet de traiter 550 m³ d'eau par m³ de résine.

D'autres objets et avantages de la présente invention deviendront apparents pour l'homme du métier à partir de la description détaillée ci-dessous et par le biais de références aux dessins illustratifs suivants :

- 20 La figure 1 représente la durée du cycle de traitement (volume d'eau traitée par volume de résine) en fonction du temps de contact en minute.
 La figure 2 représente le suivi de l'élution du bore pendant la régénération.
 La figure 3 représente le suivi de la composition de l'eau traitée lorsqu'elle est traitée avec une résine régénérée avec H₂SO₄ seul.
- La figure 4 représente le suivi de la composition de l'eau minérale traitée quand elle est traitée par la résine régénérée avec H₂SO₄/NaOH.

 La figure 5 représente le suivi de la composition anionique de l'eau minérale traitée avec une résine ayant subit un traitement selon la présente invention.

Les exemples suivants d'utilisation du procédé de traitement sont donnés à titre indicatif non limitatifs.

Exemple 1 : Durée du cycle de traitement en fonction du temps de contact entre l'eau minérale et la résine :

Pour un volume de résine constant, on a fait varier le débit pour étudier l'impact du temps de contact sur la durée du cycle (temps de contact entre l'eau et la résine = volume de résine / débit d'eau à traiter).

10 Ces essais sont réalisés avec une eau minérale riche en bore (teneur en bore = 5 mg/l). Le cycle de traitement est arrêté lorsque la teneur en bore dans l'eau traitée atteint 0,5 mg/l.

On constate donc d'après la figure 1 que :

- La durée du cycle augmente avec le temps de contact. Au-delà de 12 min, on atteint un plateau (la durée du cycle n'augmente plus). On utilisera donc plutôt un temps de contact de 12 min.
 - Dans ces conditions, 1 m³ de résine nous permettra de traiter 550 m³ d'eau minérale.
- La capacité maximale de complexation du bore par la résine varie 20 entre 2,5 et 3 g de bore / litre de résine.

Exemple 2 : Optimisation de la régénération de la résine

La régénération de la résine comporte les étapes suivantes :

- 25 1/ Décomplexation du bore avec un acide fort
 - 2/ Rinçage à l'eau de l'excès d'acide
 - 3/ Neutralisation de la résine avec de la soude
 - 4/ Rinçage à l'eau de l'excès de soude
 - 5/ Mise à l'équilibre ionique de la résine
- 30 + Désinfection (à faire régulièrement)

+ Rinçage matière organique (fréquence à définir)

Choix du régénérant acide

- 5 L'éluant acide a été sélectionné en fonction des critères suivants :
 - Doit permettre une élution efficace du bore fixé par la résine : pKa ≤ 5 ;
 - Ne doit pas altérer la résine.

Les paramètres suivants ont été étudiés:

- Tester 2 types d'acides forts : HCl et H2SO4;
- Etudier l'effet de la concentration de l'acide sur l'efficacité de régénération;
 - Déterminer l'influence du volume de régénérant acide.

Les résultats obtenus ont été reportés dans le tableau 1 ci-dessous.

15 **Tableau 1**: Comparaison des efficacités de régénération de HCl et de H₂SO₄

Volume	Concentration	Efficacité (đe	Efficacité	de
de	de l'acide	régénération	de	régénération	de
l'acide		HCl		H ₂ SO ₄	
1 BV	1 N	75 %		98 %	
2 BV	1 N	n.d.		100 %	
1 BV	2 N	80 %		100 %	
2 BV	2 N	90 %		100 %	····
6 BV	2 N	100 %		n.d.	

n.d.: non déterminé expérimentalement.

Ces résultats montent que l'acide sulfurique a une bien meilleure capacité d'élution du bore que HCl. Une efficacité de régénération de 100 % est atteinte lorsque H_2SO_4 est utilisé dans les conditions suivantes :

- Concentration = 1 N;
- 5 Volume = 2 BV.

15

Suivi de l'élution du bore pendant la régénération :

La figure 2 montre l'évolution de la teneur en bore ([B]) et du pH dans l'effluent pendant la régénération.

Il est intéressant de noter que le pic de bore est contenu dans la fraction d'effluents la plus acide. Le pH est donc un bon traceur pour le suivi de l'élution du bore. Nous pourrons ainsi fractionner les effluents pour ne traiter que la fraction la plus riche en bore. Le reste de l'effluent pourra être aisément neutralisé.

Maîtrise de la qualité minérale de l'eau traitée :

La résine complexe spécifiquement le bore mais agit également en résine 20 échangeuse d'anions. Il a été remarqué que l'équilibre minéral de l'eau dépend du mode de régénération de la résine.

Voici quelques exemples:

Si la résine est régénérée avec H₂SO₄ seul :

- 25 On observe dans la figure 3:
 - Une fixation de HCO₃ et de Cl pendant au moins 60 BV.
 - Une libération massive de SO₄²⁻ jusqu'à la fin du cycle.

La composition minérale de l'eau traitée a été modifiée.

Si résine est régénérée avec H₂SO₄/NaOH, suivant le protocole suivant :

- 1 BV H₂SO₄ 1N à 1,5 BV/h;
- 2 BV H₂O à 1,5 BV/h;
- 0,8 BV NaOH 1 N à 1,5 BV/h;
- 5 $2 BV H_2O à 1,5 BV/h$.

On observe les variations suivantes (figure 4):

- La composition en cations reste relativement stable : variation < 3%;
- Échange Cl⁻/ HCO₃⁻ pendant les 30 premiers BV : fixation des Cl⁻ et libération des HCO₃⁻;
- Fixation des SO₄² pendant 150 BV.

Le premier ¼ du cycle n'est pas exploitable car la composition minérale de l'eau traitée a subi des variations, en dehors de la diminution de la teneur en bore, qui se trouve en dehors de la gamme [-10%, +10%] par rapport à l'eau minérale non traitée. Ce premier quart du cycle correspond donc à des pertes en eau minérale traitée.

Si la résine est régénérée avec $H_2SO_4/NaOH$, suivant le protocole selon la présente invention :

Pour que le procédé mettant en œuvre la résine soit exploitable, il faut réduire les pertes en eau minérale traitée.

Dans la résine, 30 % des groupements actifs comportent des amines quaternaires considérées comme des échangeurs anioniques forts. Ces amines ont une forte affinité pour les SO_4^{2-} de l'eau.

Pour réduire les échanges anioniques et notamment la fixation des SO₄²⁻ de l'eau, il faudrait laisser les sites amines quaternaires sous forme SO₄²⁻ (forme acquise lors de la régénération acide au H₂SO₄) c'est à dire les équilibrer et ne régénérer que les amines tertiaires lors du passage de la soude (les ramener à une forme amine libre, donc non échangeuse), c'est à dire les équilibrer.

Un travail de caractérisation des sites échangeurs de la résine a tout d'abord été réalisé:

- détermination des capacités d'échanges totale, sur les sites forts et sur les sites faibles de la résine
- détermination des constantes d'échanges qui caractérisent des affinités de chaque type de site échangeur aux anions majeurs de l'eau (SO₄²⁻, HCO₃ et Cl')
 - définition de l'état de la résine lorsqu'elle est en équilibre ionique avec l'eau minérale.
- 10 Le protocole de régénération testé et trouvé satisfaisant est le suivant :
 - régénération acide : 2 BV de H₂SO₄ 1 N à contre-courant à 1 BV/h
 - rinçage à l'eau potable : 3 BV à contre-courant à 1 BV/h
 - régénération basique : injection de soude à contre-courant en boucle fermée. L'objectif est d'apporter 0,8 eq/lit de résine aux sites
- échangeurs, sachant que le pH de la solution injectée doit être inférieur à 12,5 pour éviter de remplacer les SO₄² fixés sur les sites forts par des OH.

Les résultats obtenus grâce à ce protocole sont indiqués dans la figure 5.

Grâce à ce protocole, les pertes en eau minérale sont passées de 25% à 20 3,5%.

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de traitement d'une eau minérale naturelle ayant une teneur en bore supérieure à 1 mg/l caractérisé en ce qu'un cycle de traitement comprend les étapes de:
- a) mise en contact de ladite eau minérale avec une résine échangeuse d'ions complexant sélectivement le bore
- b) récupération à la fin du cycle de traitement d'une eau minérale traitée ayant une teneur en bore inférieure ou égale à 1 mg/l et dont la variation de la teneur en ions par rapport à l'eau minérale non traitée est compris dans la gamme [-10%, +10%] et en ce que les pertes en eau minérale traitée sont inférieures à 10 % du volume d'eau minérale total traité lors d'un cycle de traitement.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les pertes en eau minérale traitée sont inférieures à 5 % du volume d'eau minérale totale traitée lors d'un cycle de traitement.
- 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur 20 en bore de l'eau minérale traitée est de 0,6 mg/l.
- 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la résine échangeuse d'ions est la résine Amberlite IRA 743 dont les sites amines quaternaires et tertiaires sont équilibrés avant son utilisation au début d'un cycle de traitement de façon à ce que les pertes en eau minérale traitée soient inférieures à 10 % du volume d'eau minérale total traité lors d'un cycle de traitement.

- 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la résine échangeuse d'ions est régénérée à la fin du cycle de traitement.
- 5 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que les sites amines quaternaires et tertiaires de la résine Amberlite IRA 743 sont équilibrés à l'aide du procédé suivant, ledit procédé pouvant également être utilisé pour régénérer la résine :
- (a1) mise en contact de la résine avec une quantité suffisante 10 d'H₂SO₄ pour éliminer le bore fixé sur la résine et pour équilibrer les sites amines quaternaires,
 - (b1) rinçage avec de l'eau potable pour supprimer l'excès d'acide,
 - (c1) mise en contact de la résine avec de la soude ou de la potasse à une concentration minimale de 0,8 eq/l de résine et à un pH inférieur à 12,5 pour neutraliser les sites amines tertiaires,
 - (d1) rinçage avec de l'eau potable pour supprimer l'excès de soude ou de potasse.
- 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 caractérisée en ce que la résine est l'Amberlite IRA 743, que la teneur en bore de l'eau minérale non traitée est de 5mg/l, que le temps de contact eau minérale/résine est de 12 minutes et qu'un cycle de traitement permet de traiter 550 m³ d'eau par m³ de résine.

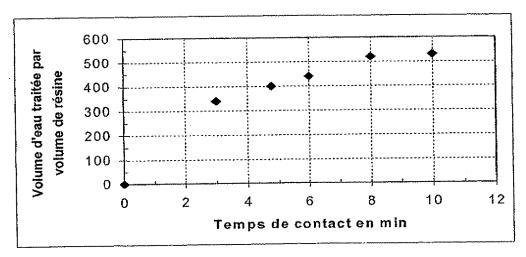


FIG.1

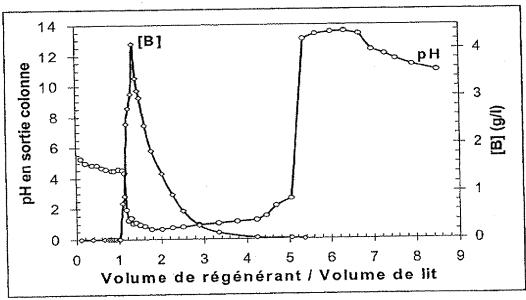


FIG.2

2/3

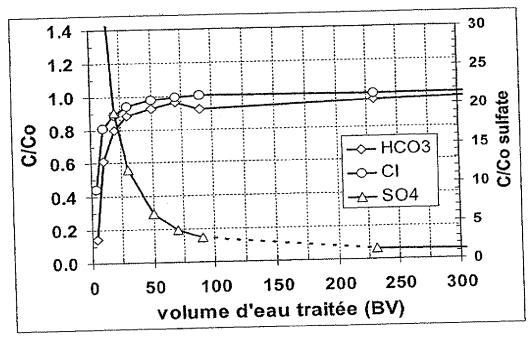


FIG.3

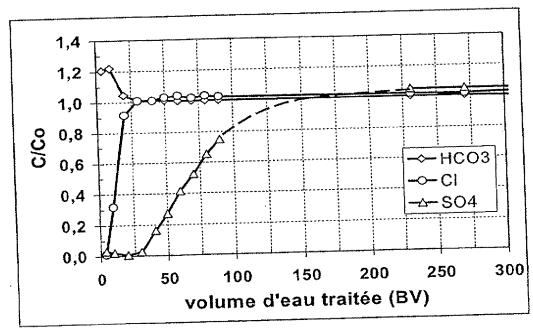


FIG.4

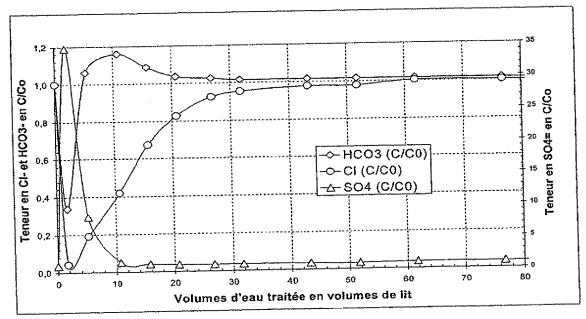


FIG.5



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche FA 624320 FR 0211350

DOCL	IMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTIN	NENTS Revendication(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
atégorie	Citation du document avec Indication, en cas de besoln, des parties pertinentes		•	
D,A	SIMONNOT M-O ET AL: "Boron removed drinking water with a boron selectresin: is the treatment really selected water RESEARCH, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 34, no. 1, 1 janvier 2000 (2000-01-01), page 109-116, XP004243792 ISSN: 0043-1354 * le document en entier *	tive lective?"	C02F1/42 B01J41/04	
A	NADAV N: "Boron removal from sear reverse osmosis permeate utilizin selective ion exchange resin" DESALINATION, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CO, AMSTERDAM, NL, vol. 124, no. 1-3, 1 novembre 1999 (1999-11-01), pag 131-135, XP004202612 ISSN: 0011-9164 * le document en entier *	g	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 180 (C-293), 25 juillet 1985 (1985-07-25) & JP 60 048150 A (MITSUBISHI KASE KK), 15 mars 1985 (1985-03-15) * abrégé *	1,5,6 I KOGYO	C02F B01J	
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 071 (C-272), 30 mars 1985 (1985-03-30) & JP 59 203642 A (NIHON RENSUI KK 17 novembre 1984 (1984-11-17) * abrégé *	1,5,6 /		
	Date d'achèvement d		Examinateur Igenga, K	
X:par Y:par aut A:arr O:div	CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS T ticulièrement pertinent à lui seul ticulièrement pertinent en combinaison avec un red document de la même catégorie D ière-plan technologique L ulgation non-écrite	théorie ou principe à la base de de decument de brevet bénéficiant à la date de dépôt et qui n'a été de dépôt ou qu'à une date posté cité dans la demande cité pour d'autres raisons	l'invention d'une date antérieure publié qu'à cette date rieure.	



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche FA 624320 FR 0211350

DOCL	JMENTS CONSIDÉRÉS COMME	PERTINENTS Rever	ndication(s) mée(s)	Classement attribué à l'invention par l'iNPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de des parties perlinentes	e besoin,		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198511 Derwent Publications Ltd., I Class A91, AN 1985-066303 XP002241275 & JP 60 022933 A (MITSUBISH) , 5 février 1985 (1985-02-05) * abrégé *	I CHEM IND LTD)	,6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 440 (C-0883), 11 novembre 1991 (1991-11-11 & JP 03 186351 A (UNITIKA LT 14 août 1991 (1991-08-14) * abrégé *		,6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 04, 4 août 2002 (2002-08-04) & JP 2001 340851 A (NIPPON E 11 décembre 2001 (2001-12-11 * abrégé *			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Territoria de la composición del la composición del composición del la composición del l			and the second s	
		hèvement de la recherche juin 2003		Exeminateur enga, K
X : parti Y : parti autre A : arriè O : divul	ATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS culièrement perlinent à lui seul culièrement perlinent en combinaison avec un document de la même catégorie re-plan technologique gation non-écrite ment intercataire	T: théorie ou principe à la b E: document de brevet bén à la date de dépôt et qui de dépôt ou qu'à une dat D: oilé dans la demande L: clié pour d'autres raisons	ase de l'inv éficiant d'un n'a été publ e postérieu	ention le date antérieure ié qu'à cette date re.

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211350 FA 624320

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d27-06-2003

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

	Document brevet cit au rapport de recherc		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s	Date de publication
JP	60048150	A	15-03-1985	JP JP	1853093 C 4060700 B	21-06-1994 28-09-1992
JP	59203642	A	17-11-1984	JP JP	1785584 C 4001659 B	31-08-1993 13-01-1992
JP	60022933	Α	05-02-1985	JP JP	1731913 C 4019904 B	17-02-1993 31-03-1992
JP	03186351	A	14-08-1991	AUCUN		
JP	2001340851	A	11-12-2001	AUCUN		

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82